Untersuchungen

über

Nitro- u. Amido-p-Chinolincarbonsäuren, sowie über einige neue Derivate des p-Toluchinolins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

HERBERT WITTENBERG

AUS

ADENSTEDT (HANNOVER).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung
1910.

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Braut.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0053

Einleitung.

Von den Nitro-Chinolincarbonsäuren, welche die Nitro- und die Carboxyl-Gruppe im Benzolring enthalten, sind nur wenige bekannt, welche meist durch direkte Oxydation der entsprechenden Nitro-Toluchinoline mittels Chromsäure erhalten worden sind. So erhielt Nöther[1] zuerst aus dem ana-Nitro-o-Toluchinolin die ana-Nitro-Chinolin-o-carbonsäure, und Kuenzer[2] stellte später nach der gleichen Methode die para-Nitro-Chinolin-o-carbonsäure dar.

Da Nitro-p-Chinolincarbonsäuren überhaupt bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind, versuchte ich aus den beiden leicht erhältlichen Nitro-p-Toluchinolinen die entsprechenden Carbonsäuren durch Oxydation der Methylgruppe in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure zu gewinnen. Ich benutzte dabei als Ausgangsmaterial einerseits das durch direkte Nitrierung von p-Toluchinolin in guter Ausbeute zu erhaltende ana-Nitro-p-Toluchinolin und andererseits das ortho-Nitro-p-Toluchinolin, das ich nach der Skraupschen Synthese aus dem entsprechenden Nitro-Toluidin gewinnen konnte.

Die so erhaltenen Nitro-Chinolincarbonsäuren, von denen ich einige Salze und Ester dargestellt habe, suchte ich in die entsprechenden Amido-Chinolincarbonsäuren überzuführen, um auch deren Eigenschaften zu studieren.

Im Anschluß an diese Arbeiten unternahm ich es, aus den von mir verwendeten Nitro-p-Toluchinolinen über

[1] Nöther, Inaug.-Dissert. Freiburg. 1910.
[2] Kuenzer, Inaug.-Dissert. Freiburg. 1910.

die Amidoverbindungen die entsprechenden Chlorderivate mit Hilfe der Reaktion von Sandmeyer darzustellen.

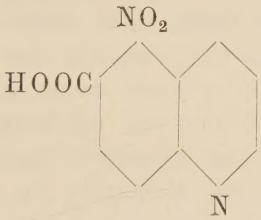
Aus den so erhaltenen Chlor-Toluchinolinen konnte ich noch eine Anzahl neuer Derivate gewinnen.

Im folgenden habe ich die Resultate meiner Untersuchungen niedergelegt.

Experimenteller Teil.

Das als Ausgangsmaterial für die Darstellung der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure dienende ana-Nitro-p-Toluchinolin wurde nach Angaben von Nölting und Trautmann[1] durch direkte Nitrierung von p-Methylchinolin hergestellt. Der aus dem verdünnten Nitrierungsgemisch mit Ammoniak abgeschiedene gelblichweiße Niederschlag konnte direkt zur weiteren Verarbeitung auf die entsprechende Carbonsäure verwendet werden, da sein Schmelzpunkt annähernd mit dem durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigten ana-Nitro-p-Toluchinolin, welches bei 116—117° schmilzt, übereinstimmte.

ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Um aus dem ana-Nitro-p-Toluchinolin durch Oxydation mittels Chromsäure die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, stellte ich verschiedene Versuche an. Am zweckmäßigsten hat sich das folgende Verfahren erwiesen, nach

[1] B. 23, 3655.

dem ich mir später stets den nötigen Bedarf an Säure herstellte.

15 g Nitro-Methylchinolin werden in einer Mischung von 75 g konz. Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und eine möglichst konzentrierte Lösung von Chromsäure in Wasser aus einem Tropftrichter vorsichtig solange zutropfen lassen, bis das Reaktionsgemisch auch nach längerem Kochen rotbraun gefärbt bleibt und keinen Umschlag ins Grüne mehr zeigt. Es ist notwendig, mit dem Zutropfen der Lösung von Chromsäure erst zu beginnen, wenn die zu oxydierende Flüssigkeit gleichmäßig siedet, weil sonst die Oxydation zu stürmisch und oft unter Explosionserscheinungen verläuft. Das Ende der Oxydation wird erst erreicht, wenn die 3—4fache Menge Chromsäure eingetragen ist, als der Theorie entspricht, weil ein großer Teil der Substanz völlig zerstört wird. Nach $3^1/_2$- bis 4stündigem Erhitzen tritt meist keine Reduktion der Chromsäure mehr ein. Man gießt dann das Reaktionsgemisch zu 1 Liter heißem Wasser in eine geräumige Porzellanschale und erhitzt zum Sieden. Hierauf fügt man unter stetem Umrühren bis zur alkalischen Reaktion fein verriebenen und mit etwas Wasser angerührten Ätzbaryt hinzu. Auf diese Weise werden unveränderte Chromsäure, Chromoxyd und Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält so einen dicken grünlichen Niederschlag, der heiß abfiltriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Das Filtrieren dieses voluminösen Niederschlages durch ein Koliertuch ist äußerst langwierig und läßt sich umgehen, indem man unter das Filter eines großen Saugtrichters eine Filtriertuchscheibe legt, die etwas kleiner als das Filter ist. Auf diese Weise läßt sich der Niederschlag schnell absaugen und gut auswaschen. Aus der heißen Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen und längeren Stehen meist noch eine geringe Menge von unverändertem Nitro-Methylchinolin aus, die abfiltriert

werden muß. Das Filtrat wird in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wodurch das Barium als Sulfat ausfällt. Wird nach dem Filtrieren des abgeschiedenen Bariumsulfats die Flüssigkeit stark abgekühlt, so scheidet sich die freie Carbonsäure in gelblichen Nadeln aus. Falls bereits während des Abfiltrierens von Bariumsulfat auf dem Filter eine Abscheidung der Säure eintreten sollte, so behandelt man später den auf dem Filter bleibenden Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, wobei die Nitro-Chinolincarbonsäure als Natriumsalz in Lösung geht. Durch vorsichtiges Versetzen der filtrierten Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure kann sie aus dieser Lösung wieder abgeschieden werden. Da die gebildete Nitro-p-Chinolincarbonsäure in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so kann beim Arbeiten in nicht zu verdünnten Lösungen das Eindampfen der Mutterlauge unterbleiben. Die Annahme, daß bei der ortho-Stellung der Nitro-Gruppe zur Methyl-Gruppe die Ausbeute an Carbonsäure gering sein würde, wurde durch den Versuch bestätigt. Aus 10 g ana-Nitro-p-Toluchinolin erhielt ich höchstens 2 g der entsprechenden Säure.

Die ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure kann sowohl aus kochendem Wasser, wie auch aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Sie bildet gelbliche Nadeln oder Prismen, die kein Kristallwasser enthalten und bei 277° schmelzen.

Analyse.

$(C_9 H_5 N) N O_2 . C O O H$ (Mol.-Gew.: 218).

N-Bestimmung.

0,1356 g Sbst., — 15,2 ccm N bei 14° und 747 mm.

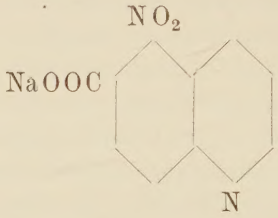
Berechnet:	Gefunden:
12,84% N.	12,88% N.

C- und H-Bestimmung.

0,1156 g Sbst.: 0,2346 g CO_2 und 0,0341 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
55,05% C.	55,35% C.
2,75% H.	3,30% H.

Natriumsalz der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Die Säure wurde in heißem Wasser suspendiert und vorsichtig mit einer verdünnten Lösung chemisch reiner Soda neutralisiert. Der Punkt der Neutralisation läßt sich mittels Lackmuspapier, sowie auch durch Farbenumschlag ins Rötliche erkennen. Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man das Salz in kristallinischer Form, doch sind deutliche Kristalle wegen der leichten Löslichkeit in Wasser nicht zu gewinnen. Deshalb kristallisierte ich das Rohprodukt nochmals aus Alkohol um, in dem es sich bedeutend schwerer löst als in Wasser. Das Natriumsalz enthält kein Kristallwasser.

Analyse.

$(C_9H_5N)NO_2.COONa$ (Mol.-Gew.: 240).

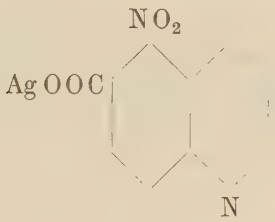
Na-Bestimmung.

0,1861 g Sbst.: 0,0544 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
9,58% Na.	9,48% Na.

Die Natriumbestimmung wurde durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Glühen bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt.

Silbersalz der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Wird die neutrale kalte Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt, so fällt das Silbersalz in Form eines voluminösen, gelblichweißen Niederschlages aus, der nach einigem Stehen abfiltriert, gut gewaschen und im Trockenschrank getrocknet wurde.

Das ursprünglich fast weiße Salz färbt sich am Licht allmählich dunkel.

Analyse.

$C_9 H_5 N . NO_2 . COO Ag$ (Mol.-Gew.: 325).

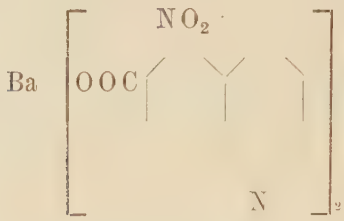
Ag-Bestimmung.

0,1716 g Sbst., 0,0570 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
33,23% Ag.	33,22% Ag.

Die Silberbestimmung wurde direkt durch Glühen der Substanz ausgeführt.

Bariumsalz der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Für die Gewinnung dieses Salzes wurde die Säure in Wasser suspendiert und mit Bariumcarbonat bis zum Eintreten der neutralen Reaktion gekocht; dann wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Bariumsalz fiel bei einigem Stehen der Lösung in gelben Blättchen aus, die 2 Mol. Wasser enthalten.

Analysen.

H_2O-Bestimmung.

$(C_9H_5N \,.\, NO_2 \,.\, COO)_2 Ba + 2\, H_2O$ (Mol.-Gew.: 607,43).

0,3816 g Sbst. gaben 0,0254 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
5,93% H_2O.	6,65% H_2O.

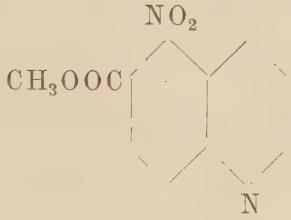
Ba-Bestimmung.

$(C_9H_5N \,.\, NO_2 \,.\, COO)_2 Ba$ (Mol.-Gew.: 571,43).

0,1823 g (wasserfrei) gaben 0,0749 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
24,05% Ba.	24,18% Ba.

Methylester der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



1 g Säure wurde in 50 ccm Methylalkohol suspendiert und in das Gemisch trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen der Reaktionsmasse in der Kälte wurde der größte Teil des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Beim Neutralisieren mit Sodalösung fiel ein weißer kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert, erhält man fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 132° bis 133°.

Analyse.

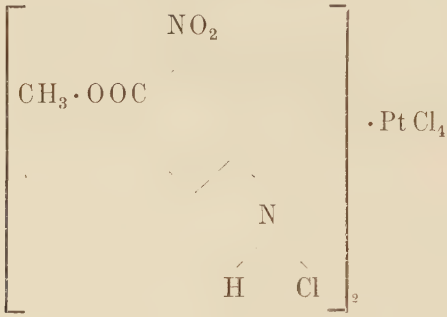
C- und H-Bestimmung.

$(C_9 H_5 N) N O_2 . C O O C H_3$ (Mol.-Gew. 232).

0,1191 g gaben 0,2477 g $C O_2$ und 0,0416 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
56,90% C.	56,72% C.
3,45% H.	3,90% H.

Platindoppelsalz des ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure-methylesters.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde der Ester in konz. Salzsäure gelöst und solange mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, als noch ein Niederschlag sich bildete. Das Platinsalz wurde abgesaugt, mit Salzsäure und dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Es bildet dunkelgelbe Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten.

Analysen.

H_2O-Bestimmung.

$(C_9H_5N \cdot HCl \cdot NO_2 \cdot COOCH_3)_2 \cdot PtCl_4 + 2\,H_2O$.
(Mol.-Gew.: 910).

0,1752 g Sbst. gaben getrocknet bei 120° 0,0075 g H_2O.

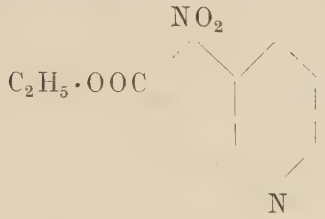
Berechnet:	Gefunden:
3,95% H_2O.	4,28% H_2O.

Pt-Bestimmung.

$(C_9H_5N \cdot HCl \cdot NO_2 \cdot COOCH_3)_2 \cdot PtCl_4$ (Mol.-Gew.: 874)
0,1677 g gaben durch Glühen 0,0375 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
22,30% Pt.	22,36% Pt.

Äthylester der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Dieser wurde dem Methylester analog gewonnen. Die Säure wurde in absolutem Alkohol suspendiert und in das Gemisch gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde Salzsäure und Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt und in dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand der Äthylester durch Sodalösung ausgefällt. Es entstanden schwach violett gefärbte feine Nadeln, die aus wässerigem Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 135° zeigten.

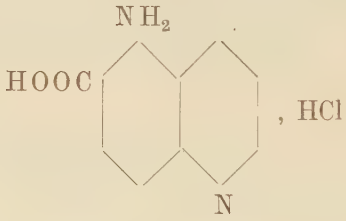
Reduktion der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure zu der entsprechenden Amidosäure.

Da Arndt[1] für die Reduktion der ana-Nitro-o-Chinolincarbonsäure Zinnchlorür und Salzsäure mit gutem Erfolge angewandt hatte, so versuchte ich die erhaltene Nitrosäure nach derselben Methode zu reduzieren: Die Reduktion geht glatt und teilweise schon in der Kälte vor sich. Die in Alkohol gelöste oder fein verteilte Nitrosäure wurde mit einer etwas warmen konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure tropfenweise versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv rot, und die letzten noch ungelösten Teilchen der Nitrosäure gehen rasch in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des

[1] Freiburger Dissert. 1908.

Zinndoppelsalzes der gebildeten Amidosäure in Form eines gelbroten, dichten, kristallinischen Niederschlages. Nach längerem Stehen wird dieser abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt. Zur Abscheidung des Zinns wurde das Zinndoppelsalz in heißem Wasser gelöst und in diese Lösung bei etwa 90° solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis kein Schwefelzinn mehr ausfiel. Nachdem man vom ausgefallenen Schwefelzinn abfiltriert und sich durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff ins Filtrat überzeugt hat, daß keine Fällung mehr eintritt, wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und etwa sich abscheidender Schwefel abfiltriert. Aus der konzentrierten Lösung fällt nach einiger Zeit

das salzsaure Salz der ana-Amido-p-Chinolincarbonsäure



in goldgelben, glänzenden Nadeln aus. Es wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Analyse.

$(C_9H_5N)NH_2 . COOH . HCl$ (Mol.-Gew.: 224,5).

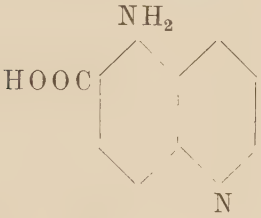
Cl-Bestimmung.

0,1144 g Sbst. gaben 0,0728 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
15,81% Cl.	15,73% Cl.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällung mit Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure ausgeführt.

ana-Amido-p-Chinolincarbonsäure.



Um die freie Amidosäure zu erhalten, wurde ein Teil des in Wasser gelösten salzsauren Salzes vermittels einer Kapillarpipette tropfenweise mit verdünntem Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt. Darauf scheidet sich die freie Amidosäure nach einigem Stehen in Form eines gelblichen kristallinischen Niederschlages ab. Ein Überschuß des Fällungsmittels ist dabei möglichst zu vermeiden, da die Amidosäure von Ammoniak leicht als Ammoniumsalz wieder aufgelöst wird. Die Amidosäure läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren und bildet kleine warzenförmige Kriställchen, die wasserfrei sind und bei 243° schmelzen.

Analysen.

$C_{10} H_8 N_2 O_2$ (Mol.-Gew.: 188).

N-Bestimmung.

0,1318 g Sbst.: 17,7 ccm N bei 20° und 741 mm.

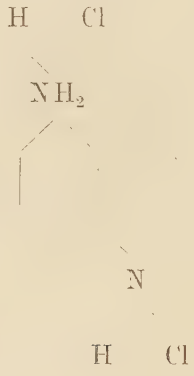
Berechnet:	Gefunden:
14,89% N.	14,90% N.

C- und H-Bestimmung.

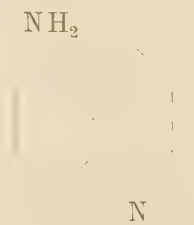
0,1370 g Sbst. gaben 0,3200 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
63,88% C.	63,70% C.
4,26% H.	4,59% H.

Wird bei der Reduktion der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure mittels Zinnchlorür und conc. Salzsäure zu viel Salzsäure angewendet und zu lange gekocht, so liegt die Möglichkeit vor, daß die C O O H-Gruppe abgespalten und ana-Amido-Chinolin gebildet wird, wie ich beobachten konnte. Das in diesem Falle nach der Entfernung des Zinns ausgefallene salzsaure Salz war der Analyse nach das salzsaure Salz des ana-Amido-Chinolins mit 2 Mol. Salzsäure.



Auch ließ sich aus ihm durch Fällung mit Ammoniak das freie ana-Amido-Chinolin



vom Schmelzpunkt 112° isolieren. Ich habe die folgenden Analysen ausgeführt:

Analyse des salzsauren Salzes.

$C_9 H_{10} N_2 Cl_2$ (Mol.-Gew.: 217).

Cl-Bestimmung (durch direkte Fällung wie oben).

0,1894 g Sbst. gaben 0,2496 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
32,72% Cl.	32,61% Cl.

N-Bestimmung des freien Amidochinolins.

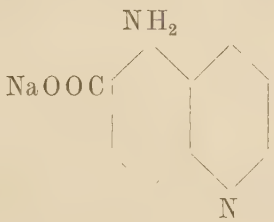
$C_9 H_8 N_2$ (Mol.-Gew.: 144).

0,1784 g Sbst. (bei 120° getrocknet) 31,4 ccm N bei 20° und 728,5 mm.

Berechnet:	Gefunden:
19,30% N.	19,21% N.

Da mir von der ana-Amido-p-Chinolincarbonsäure sehr wenig zur Verfügung stand, habe ich nur das Natriumsalz hergestellt.

Natriumsalz der ana-Amido-p-Chinolincarbonsäure.



Um das Natriumsalz dieser Amidosäure zu erhalten, wurde 1 g Säure in Wasser suspendiert und unter Erwärmen

solange tropfenweise mit der Kapillarpipette von einer chemisch reinen Sodalösung zugesetzt, bis die Säure in Lösung gegangen war und ein schwacher Farbenumschlag eintrat. Der Neutralisationspunkt ist hier durch Lakmus schwer zu erkennen. Die Lösung mußte weit eingedampft werden, bis sich das Salz in dichten Kristallen ausschied, die 3 Mol. Kristallwasser enthalten.

Analysen.

$C_{10} H_7 H_2 O_2 Na + 3 H_2 O$ (Mol.-Gew.: 264).

$H_2 O$-Bestimmung.

0,1900 g Sbst. gaben bei 115° getrocknet 0,0396 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
20,45% $H_2 O$.	20,84% $H_2 O$.

Na-Bestimmung.

$C_{10} H_7 N_2 O_2 Na$ (Mol.-Gew.: 210).

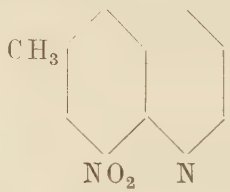
0,1504 g Sbst. gaben 0,0502 g $Na_2 S O_4$.

Berechnet:	Gefunden:
10,95% Na.	10,82% Na.

Das Natrium wurde als Sulfat durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure bestimmt.

Das zu den folgenden Versuchen als Ausgangsmaterial dienende

o-Nitro-p-Toluchinolin.



wurde vermittels der Skraupschen Synthese aus 1-Methyl-, 3-Nitro-, 4-Amidobenzol hergestellt. Hierbei wurde als Oxydationsmittel zunächst Pikrinsäure statt Nitrobenzol verwandt, da nach einer Angabe von Nölting und Trautmann[1] die Reaktion dann erheblich besser verlaufen soll. Aber trotzdem wurde nur eine mäßige Ausbeute erzielt.

Da Knüppel[2] in sehr vielen Fällen Arsensäure als empfehlenswetres Oxydationsmittel für diese Synthese erprobt hatte, so wandte ich auch in meinem Falle Arsensäure an und erzielte damit eine vorzügliche Ausbeute. Ich arbeitete im wesentlichen nach folgendem Verfahren:

Eine Mischung von 3-Nitro-p-Toluidin . . 50 g
Glycerin . . . . . 120 „
Conc. H_2SO_4 . . . . 98 „
Arsensäure. . . . . 50 „

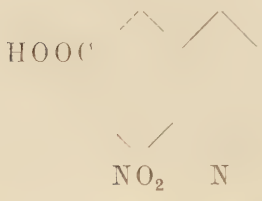
wurde auf einem Drahtnetz am Rückflußkühler gelinde bis zum Eintreten der Reaktion erwärmt und dann nach Beendigung der stürmischen Synthese noch 3—4 Stunden in schwachem Sieden gehalten. Das anzuwendende Glycerin wurde vorher, um es wasserfrei zu machen, eine halbe Stunde auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse mit viel Wasser verdünnt und unter Eiskühlung nach und nach mit conc. Ammoniak gefällt, Das so erhaltene Rohprodukt ist sehr dunkel gefärbt und muß erst noch gereinigt werden, was am besten durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther am Rückflußkühler geschieht. Aus den vereinigten Ätherlösungen bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers das o-Nitro-p-Toluchinolin als gelbliches kristallinisches Pulver zurück, dessen Schmelzpunkt bei 122° liegt.

Bei richtigem Verlauf der Synthese ist kein unverändertes Nitro-p-Toluidin mehr nachzuweisen.

---

[1] B. 23, 3669.
[2] B. 29, 703.

o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Diese wurde, wie oben bei der ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäure beschrieben, durch Oxydation des o-Nitro-p-Toluchinolins mit Chromsäure erhalten. Die vorteilhafteste Ausführung dieser Reaktion ist dort bereits eingehend beschrieben worden. Eine gute Ausbeute konnte allerdings auch hier nicht erzielt werden. Aus 10 g Ausgangsprodukt erhielt ich etwa 3—4 g Säure.

Indessen mußte diese Methode beibehalten werden, da Oxydationsversuche unter anderen Verhältnissen und mit anderen Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, nur wenig oder gar keine Säure entstehen ließen.

Die o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure läßt sich gut aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren; sie bildet lange, hellgelbe Nadeln, die $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und bei 256° schmelzen.

Analysen.

$C_9 H_5 N . N O_2 . C O O H + 1^1/_2 H_2 O$ (Mol.-Gew.: 245).

$H_2 O$-Bestimmung.

0,2850 g Sbst. hatten einen Gewichtsverlust von 0,0310 g.

Berechnet:	Gefunden:
11,02% $H_2 O$.	10,88% $H_2 O$.

0,2740 g Sbst. hatten einen Gewichtsverlust von 0,0304 g.

Berechnet:	Gefunden:
11,02% $H_2 O$.	11,09% $H_2 O$.

N-Bestimmung.

$(C_9 H_5 N) N O_2 . C O O H$ (Mol.-Gew.: 218).

0,1517 g Sbst. (wasserfrei); 17,7 ccm N bei 25° und 748 mm.

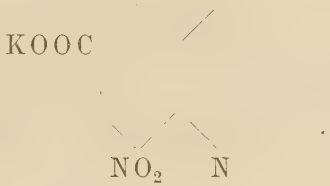
Berechnet:	Gefunden:
12,84% N.	12,74% N.

C- und H-Bestimmung.

0,1067 g Sbst. gaben 0,2159 g $C O_2$ und 0,0315 g $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
55,05% C.	55,18% C
2,75% H.	3,30% H.

Kaliumsalz der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Die Säure wurde in Wasser suspendiert und mit einer verdünnten Lösung von chemisch reinem Kaliumcarbonat tropfenweise bis zur neutralen Reaktion versetzt; dieser Punkt ist nicht durch Lakmus, wohl aber durch einen schwachen Farbenumschlag zu erkennen, wobei gleichzeitig alle suspendierte Säure in Lösung geht. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, fällt aber aus seiner conc. Lösung durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol nach längerem Stehen in goldgelben Prismen aus; es kristallisiert mit 1 Mol. Wasser.

Analysen.

H_2O-Bestimmung.

$C_{10}H_5N_2O_4K + H_2O$ (Mol.-Gew.: 274).

0,1648 g Sbst. gaben einen Gewichtsverlust von 0,0112 g.

Berechnet:	Gefunden:
6,57% H_2O.	6,80% H_2O.

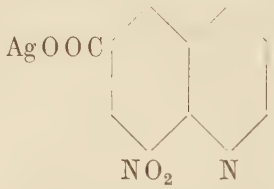
K-Bestimmung.

$C_{10}H_5N_2O_4K$ (Mol.-Gew.: 256).

0,1536 g Sbst. gaben 0,0527 g K_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
15,23% K.	15,41% K.

Silbersalz der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Die Hälfte der oben erhaltenen Kaliumsalzlösung wurde kalt mit reiner Silbernitratlösung versetzt. Es bildete sich ein fein kristalliner Niederschlag, der filtriert und gut mit Wasser ausgewaschen wurde. Das anfangs weiße Silbersalz wird durch langsame Zersetzung am Licht allmählich bläulich.

Analysen.

$C_{10}H_5N_2O_4Ag$ (Mol.-Gew.: 325).

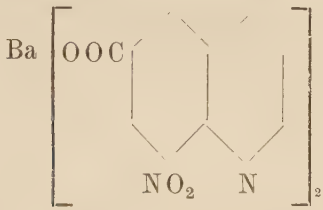
Ag-Bestimmung.

0,1385 g Sbst. gaben 0,0464 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
33,23% Ag.	33,50% Ag.

Das Silber wurde direkt durch Glühen der Substanz bestimmt.

Bariumsalz der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Die Säure wurde mit Wasser und etwas reinem Bariumcarbonat bis zum Eintreten der neutralen Reaktion gekocht. Die gebildete Lösung wurde abfiltriert und zur Kristallisation eingedampft. Das so erhaltene Bariumsalz wurde nochmals aus reinem Wasser, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, umkristallisiert, wobei es in goldgelben Kristallblättchen erhalten wird; in Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Es kristallisiert mit 4 Mol. Wasser.

Analysen.

H_2O-Bestimmung.

$(C_{10}H_5N_2O_4)_2Ba + 4H_2O$ (Mol.-Gew.: 643,5).

0,1255 g Sbst. gaben getrocknet 0,0143 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
11,20% H_2O.	11,39% H_2O.

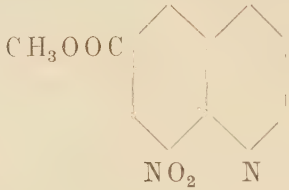
Ba-Bestimmung.

$(C_{10}H_5N_2O_4)_2Ba$ (Mol.-Gew.: 571,5).

0,1729 g Sbst. gaben 0,0701 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
24,06% Ba.	23,86% Ba.

Methylester der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



1,1 g des oben erhaltenen Silbersalzes wurden mit 0,75 g Jodmethyl im Bombenrohr 3 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde fein verrieben und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelber Rückstand, der aus Alkohol in hellgelben Nadeln kristallisierte, die den Schmelzpunkt von 136° zeigten.

Der niedrige Schmelzpunkt sowie die Löslichkeit der erhaltenen Verbindung in Äther deuteten mit Sicherheit darauf hin, daß hier kein Betain, sondern der Ester vorlag. Um aber jeden Einwand auszuschließen, wurde die Esterifizierung der Säure noch mit Methylalkohol und Salzsäuregas ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde $^1/_2$ g reiner Säure in 25 ccm Methylalkohol suspendiert und bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Der nähere Verlauf dieser Reaktion ist schon bei der Darstellung des ana-Nitro-p-Chinolincarbonsäuremethyl- und -äthylesters beschrieben

worden. Ich erhielt auf diese Weise ebenfalls einen aus Alkohol und Äther gut kristallisierenden Stoff vom Schmelzpunkt 136°, der sich mit dem aus dem Silbersalz dargestellten in jeder Beziehung identisch erwies.

Analyse.

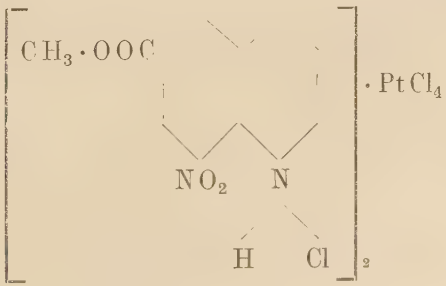
C- und H-Bestimmung.

$C_{11} H_8 N_2 O_4$ (Mol.-Gew.: 232).

0,1257 g Sbst. gaben 0,2622 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
56,90% C.	56,84% C.
3,45% H.	3,90% H.

Platindoppelsalz des Methylesters der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Zu einer stark salzsauren Lösung des Esters wurde so lange Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt, als sich noch ein Niederschlag bildete. Die goldgelben Kristalle wurden lufttrocken analysiert und enthielten kein Kristallwasser.

Analyse.

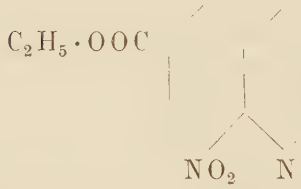
Pt-Bestimmung.

$(C_{11}H_9N_2O_4Cl)_2 + PtCl_4$ (Mol.-Gew.: 873,6).

0,1799 g Sbst. gaben 0,0404 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
22,30% Pt.	22,46% Pt.

Äthylester der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure.



Dieser läßt sich sowohl aus dem Silbersalz der Säure durch Umsetzung mittels Jodäthyl im Bombenrohr als auch aus der Säure mittels Äthylalkohol und Salzsäure erhalten. Er bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 142°.

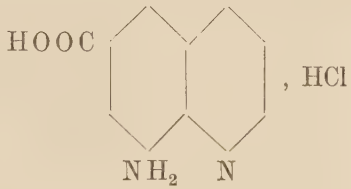
Reduktion der o-Nitro-p-Chinolincarbonsäure zu der entsprechenden Amidosäure.

Die Reduktion wurde unter ähnlichen Bedingungen wie sie weiter oben für die ana-Amido-p-Chinolincarbonsäure angegeben sind, mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt.

Nach dem Entfernen des Zinns aus der Lösung des

entstandenen Zinndoppelsalzes mittels Schwefelwasserstoff, dampft man das Filtrat ziemlich weit ein und erhält nach längerem Stehen der Lösung gelbe Nadeln oder Blättchen des salzsauren Salzes der Amidosäure, die kein Kristallwasser enthalten.

Salzsaures Salz der o-Amido-p-Chinolincarbonsäure.



Analyse.

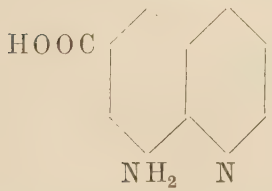
Cl-Bestimmung.

$C_{10} H_9 O_2 N_2 Cl$ (Mol.-Gew.: 224,5).

0,1386 g Sbst. gaben durch direkte Fällung 0,0886 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
15,81% Cl.	15,81% Cl.

o-Amido-p-Chinolincarbonsäure.



Um die freie Säure zu erhalten wurde wieder die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser vorsichtig in der

Kälte bis zur Neutralisation mit verd. Ammoniak versetzt. Bei vorsichtiger Ausführung dieses Versuches unter guter Kühlung erhält man die Säure als gelben kristallinischen Niederschlag. Wird die Lösung zu warm oder die Neutralisation zu schnell in der conc. Lösung vorgenommen, so verharzt die Amidosäure leicht und wird dunkel. Aus kochendem Wasser kristallisiert sie in gelben, kleinen, warzenförmigen Aggregaten, die bei 247° schmelzen und wasserfrei sind.

Analyse.

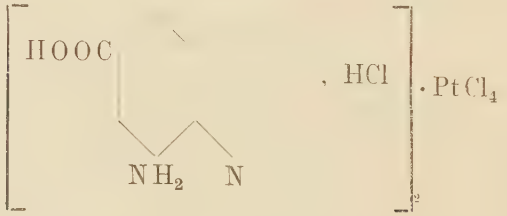
C- und H-Bestimmung.

$C_{10} H_8 N_2 O_2$ (Mol.-Gew.: 188).

0,1968 g Sbst. gaben 0,4592 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
63,83% C.	63,64% C.
4,26% H.	4,35% H.

Platindoppelsalz der o-Amido-p-Chinolincarbonsäure.



Dieses entsteht, wenn man eine salzsaure Lösung der Säure mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Die feinen orangegelben nadelförmigen Kristalle enthalten kein Kri-

stallwasser. Die Fällung muß unbedingt in der Kälte vorgenommen werden, da sonst der Niederschlag plötzlich unter Zersetzung schwarz wird. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das Salz unter Erwärmen zu lösen versucht.

Analyse.

Pt-Bestimmung.

$(C_{10} H_9 N_2 O_2 Cl)_2 + Pt Cl_4$ (Mol.-Gew.: 785,6).

0,1252 g Sbst. gaben 0,0310 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
24.81% Pt.	24,76% Pt.

Da ich von den beiden von mir hergestellten Nitro-p-Toluchinolinen eine größere Menge zur Verfügung hatte, führte ich sie in die entsprechenden Amidoverbindungen über und versuchte in diesen die Amidogruppe mittels der Sandmeyerschen Reaktion durch Chlor zu ersetzen. Auf diese Weise konnte ich zu den bis jetzt noch nicht bekannten Monochlorderivaten, nämlich zu dem ana-Chlor- und zu dem ortho-Chlor-p-Toluchinolin gelangen. Diese Verbindungen mußten sich erfahrungsgemäß leicht nitrieren lassen, und zwar ließ sich mit Sicherheit aus dem ana-Chlor-p-Toluchinolin das ortho-Nitroderivat und aus dem ortho-Chlor-p-Toluchinolin das ana-Nitroderivat erwarten. Auch die Reduktion dieser Nitroprodukte mußte sich leicht ausführen lassen, und aus den beiden so erhaltenen Amido-Chlor-p-Toluchinolinen war nach Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach Sandmeyer dasselbe Di-Chlorprodukt, nämlich ortho-ana-Dichlor-

p-Toluchinolin zu erwarten, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Das zuerst von Nölting und Trautmann[1] hergestellte ana-Amido-p-Toluchinolin wurde von mir nach deren Angaben durch Reduktion von Nitro-p-Toluchinolin mittels Essigsäure und Eisenpulver in guter Ausbeute und von den gleichen Eigenschaften, wie sie die genannten Forscher angeben, erhalten.

ana-Chlor-p-Toluchinolin

wurde nach Sandmeyer folgendermaßen gewonnen: 3 g des oben erhaltenen ana-Amido-p-Methylchinolins wurden in 15 g conc. Salzsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, gelöst und mit der theoretischen Menge Natriumnitrit (1,52 g) in der Kälte diazotiert. Die Diazolösung wurde dann langsam in eine auf 30—40° erwärmte Lösung von 6 g Kupferchlorür in conc. Salzsäure fließen gelassen, wobei anfangs eine lebhafte Stickstoffentwicklung stattfand. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten macht man mit conc. Natronlauge alkalisch und destilliert mit Wasserdampf über. Es geht ein gelblich weißes Öl über, das schon im Kühler zu weißen Kristallen zu erstarren beginnt und den für Halogenchinoline typischen angenehmen aromati-

[1] B. 23, 3655.

schen Geruch zeigt. Das erhaltene Rohprodukt läßt sich sehr gut aus Alkohol umkristallisieren, dem man eventuell etwas Wasser zusetzt. Der Stoff bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 48°.

Analyse.

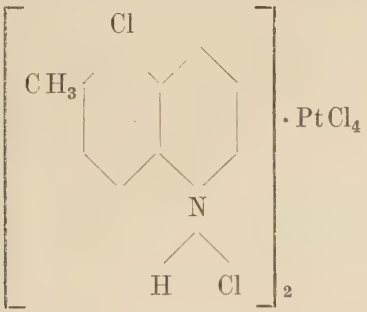
Cl-Bestimmung (nach Carius).

$C_{10} H_8 N Cl$ (Mol.-Gew.: 177,5).

0,1646 g Subst. gaben 0,1313 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
20,00% Cl.	19,72% Cl.

Platindoppelsalz des ana-Chlor-p-Toluchinolins.



Aus einer konz. salzsauren Lösung des Chlortoluchinolins fiel das Platinsalz durch Platinchlorwasserstoffsäure in goldgelben glänzenden Kristallen aus, die filtriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurden. Die Analysen der lufttrockenen Substanz, die mit 2 Mol. Wasser kristallisiert, ergaben folgendes Resultat:

Analysen.

H_2O-Bestimmung.

$(C_{10}H_8NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. (Mol.-Gew.: 800,6).

0,2080 g Subst. hatten einen Gewichtsverlust von 0,0094 g.

Berechnet:	Gefunden:
4,52% H_2O.	4,50% H_2O.

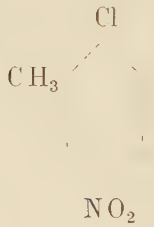
Pt-Bestimmung.

$(C_{10}H_8NClHCl)_2PtCl_4$. (Mol.-Gew.: 764,6).

0,1980 g Subst. gaben 0,0508 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
25,48% Pt.	25,66% Pt.

ortho-Nitro-ana-Chlor-p-Toluchinolin.



Es war vorauszusehen, daß das ana-Chlor-p-Toluchinolin sich sehr leicht in der o-Stellung würde nitrieren lassen. Zur Ausführung der Nitrierung wurde 1 g des Chlor-Toluchinolins in ein Gemisch von 8 g rauchender Salpetersäure und 10 g konz. Schwefelsäure in der Kälte eingetragen. Nach einiger Zeit wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Beim Neutralisieren der Flüssigkeit mit konz. Ammoniak fällt ein schwach grüner Niederschlag kristallinisch aus, der abfiltriert, gut ausgewaschen und aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert wurde. Man erhält so hellgrüne, derbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Analyse.

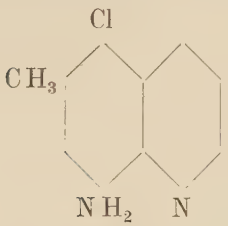
N-Bestimmung.

$C_{10} H_7 N_2 Cl O_2$ (Mol.-Gew.: 222,5).

0,1755 g Subst. gaben 19,5 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
12,58% N.	12,32% N.

o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin.



Die Reduktion des o-Nitro-ana-Chlor-para-Toluchinolins wurde zunächst mit Zinnchlorür und Salzsäure versucht. 1,5 g der Nitroverbindung wurden in konz. Salzsäure gelöst, mit 5 g Zinnchlorür, in Salzsäure gelöst, versetzt und in einem Kolben einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein roter Niederschlag des Zinndoppelsalzes bildete. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit konz. Natronlauge unter Eiskühlung im Überschuß versetzt. Der entstehende bräunlich gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther noch eine weitere Menge des Amidoproduktes gewonnen werden.

Da bei diesem Verfahren die Ausbeute zu wünschen übrig ließ, so versuchte ich die Reduktion des o-Nitro-ana-Chlor-p-Toluchinolins nach der bekannten Methode mit Eisenpulver und etwas Essigsäure vorzunehmen, wobei ich sehr gute Resultate erzielte.

Das o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und ist daraus in feinen langen weißen Nadeln zu erhalten. Am besten kristallisiert es aus Ligroin, in dem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt in beiden Fällen bei 128°.

Analyse.

N-Bestimmung.

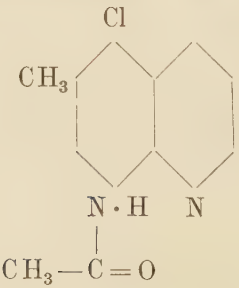
$C_{10} H_9 N_2 Cl$ (Mol.-Gew.: 192,5).

0,1594 g Subst. gaben 21,1 ccm N bei 20° und 734 mm.

Berechnet:	Gefunden:
14,54% N.	14,55% N.

Diese Verbindung ist zweifellos identisch mit dem von Nölting und Trautmann[1] bei der Reduktion von o-Nitro-p-Toluchinolin mittels Zinn und Salzsäure erhaltenen Chlor-o-Amino-p-Toluchinolin, für das die genannten Autoren die ana-Stellung des Chlors vermuteten. Der von ihnen angegebene Schmelzpunkt liegt bei 128° bis 129°. Auch das von Nölting und Trautmann beschriebene schwer lösliche salzsaure Salz konnte ich mit meinem Präparat erhalten.

Acetyl-o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin.



[1] B. 23. 3627.

Um das o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin als primäres Amin näher zu identifizieren, wurde die Acetylverbindung hergestellt. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Substanz in wasserfreiem Benzol gelöst und mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt. Das Schälchen mit dem Reaktionsgemisch wurde im Vakuumexsikkator stehen lassen, wobei das Benzol verdunstete und die Acetylverbindung sich in feinen weißen nadelförmigen Kristallen absetzte, die aus Benzol umkristallisiert wurden und bei 136° schmolzen.

Diese Acetylverbindung wurde ebenfalls bereits von Nölting und Trautmann[1] aus der von ihnen erhaltenen Base dargestellt; sie geben den Schmelzpunkt zu 136°—137° an.

Analyse.

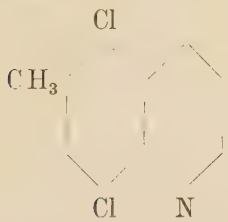
C- und H-Bestimmung.

$C_{12} H_{11} N_2 Cl O$ (Mol.-Gew.: 234,5).

0,1524 g Subst. gaben 0,3424 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
61,41% C.	61,27% C.
4,69% H.	4,84% H.

ortho-ana-Dichlor-p-Toluchinolin.



wurde ebenfalls nach der Sandmeyerschen Reaktion erhalten. Beim Diazotieren der salzsauren Lösung des

[1] B. 23. 3627.

o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolins läßt man die theoretische Menge Natriumnitrit bei guter Eiskühlung tropfenweise zufließen. Die Diazolösung gießt man dann langsam in eine auf etwa 40—50° erwärmte Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure und beendigt die Umsetzung durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Versetzen mit konz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion treibt man das gebildete Produkt mit Wasserdampf über und erhält so eine weiße feste kristallinische Masse. Aus Alkohol kristallisiert der Stoff in derben weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 83°.

Analyse.

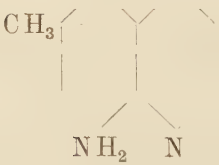
Cl-Bestimmung (nach Carius).

$C_{10}H_7NCl_2$ (Mol.-Gew.: 212).

0,1514 g Subst. gaben 0,2062 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
33,49% Cl.	33,67% Cl.

Das für die folgenden Arbeiten nötige o-Amido-p-Toluchinolin

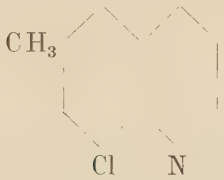


ist zuerst von Nölting und Trautmann[1] nach folgendem Verfahren, dessen ich mich anfangs bediente, hergestellt worden. Die Nitrobase wird in Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie sich auf-

[1] B. 23, 3670.

löst; nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Man gießt in verdünnte Salzsäure, läßt etwa eine halbe Stunde lang kochen, um den Alkohol und Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtriert vom Schwefel ab, übersättigt mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf über. Das auf diesem Wege erhaltene Rohprodukt zeigt schon einen hohen Grad von Reinheit und konnte direkt weiter verarbeitet werden. Da die nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten mir jedoch nicht genügten, so habe ich bei späteren Reduktionen mit besserem Erfolg Eisenpulver angewandt und konnte dabei feststellen, daß die Reduktion in diesem Falle mit vorzüglichen Ausbeuten verlief.

o-Chlor-p-Toluchinolin



wurde aus dem o-Amido-p-Toluchinolin durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor nach Sandmeyer erhalten.

Die nach der üblichen Methode hergestellte Diazolösung wurde mit einer Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus diesem Reaktionsgemisch ging, nach dem Neutralisieren mit konz. Natronlauge, durch Wasserdampfdestillation ein hellgelbes Öl über, das beim Abkühlen sehr bald erstarrte. Das so erhaltene o-Chlor-p-Toluchinolin wird am besten aus Ligroin umkristallisiert.

Bringt man in die gesättigte Lösung eine Spur der festen Substanz, so findet eine sehr rasche und lebhafte Kristallbildung statt.

Analyse.

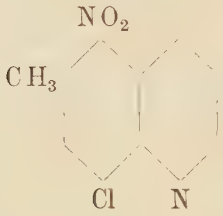
Cl-Bestimmung (nach Carius).

$C_{10} H_8 N Cl$ (Mol.-Gew.: 177,5).

0,1634 g Subst. gaben 0,1319 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
20,00% Cl.	19,96% Cl.

ana-Nitro-o-Chlor-p-Toluchinolin.



Die Nitrierung des o-Chlor-p-Toluchinolins mußte nach den bei Chinolinderivaten vielfach gemachten Beobachtungen leicht und glatt vor sich gehen, und zwar konnte mit Bestimmtheit die ana-Nitroverbindung erwartet werden.

Die Nitrierung wurde in folgender Weise ausgeführt: 1 g o-Chlor-p-Toluchinolin wurde unter Eiskühlung in ein Gemisch von 8 g rauchender Salpetersäure und 10 g konz. Schwefelsäure allmählich eingetragen. Nach etwa einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser gegossen, wobei das Nitroprodukt als weißer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Nitroprodukt gelblichweiße Nadeln, die bei 120° schmelzen. Um das Nitroprodukt möglichst vollständig zu gewinnen, ist es von Vorteil, die stark saure Lösung durch konz. Ammoniak abzustumpfen.

Analyse.

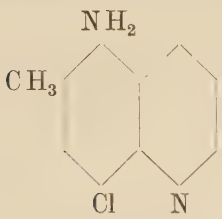
N-Bestimmung.

$C_{10} H_7 N_2 Cl O_2$ (Mol.-Gew.: 222,5).

0,1578 g Subst. gaben 18,3 ccm N bei 19° und 716 mm.

Berechnet:	Gefunden:
12,58% N.	12,48% N.

ana-Amido-o-Chlor-p-Toluchinolin.



Die Reduktion der oben erhaltenen Nitroverbindung verläuft glatt und mit guter Ausbeute, wenn man Eisenpulver als Reduktionsmittel anwendet. Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man die 5fache Gewichtsmenge von Eisenpulver mit wenig Wasser zu einem dicken Brei anrührt, diesen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. In den heißen Brei rührt man in kleinen Portionen das feste ana-Nitro-o-Chlor-p-Toluchinolin. Nach ungefähr einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Man dampft alsdann unter stetem Umrühren bis zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit Benzol am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Amidoprodukt als hellbraune kristallinische Masse zurück. Es läßt sich sowohl aus heißem Benzol wie auch aus Alkohol umkristallisieren; in Ligroin ist es fast unlöslich.

Es bildet weiße Nadeln oder Prismen, die sich am Licht dunkel färben und bei 128° schmelzen.

Analyse.

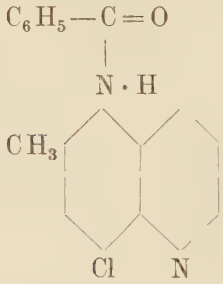
N-Bestimmung.

$C_{10} H_9 N_2 Cl$ (Mol.-Gew.: 192,5).

0,1530 g Subst. gaben 20,3 ccm N bei 20° und 732 mm.

Berechnet:	Gefunden:
14,55% N.	14,53% N.

Benzoyl-ana-Amido-o-Chlor-p-Toluchinolin.



Um das ana-Amino-o-Chlor-p-Toluchinolin als primäres Amin näher zu charakterisieren, versuchte ich nach Schotten-Baumann die Benzoylverbindung herzustellen.

Das Amin wurde mit etwas Wasser und der nötigen Menge Benzoylchlorid geschüttelt und dann einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die zunächst ölig ausgeschiedene Masse rasch zu festen Klumpen, die ich abfiltrierte und zur Entfernung etwa noch anhaftender Benzoësäure

mit verdünnter Natronlauge auskochte. Das gut mit Wasser ausgewaschene Rohprodukt wurde dann auf einem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen weißen Blättchen haben einen Schmelzpunkt von 117° und enthalten kein Kristallwasser.

Analyse.

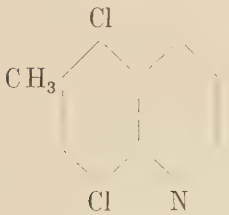
C- und H-Bestimmung.

$C_{17} H_{13} N_2 Cl_2 O$ (Mol.-Gew.: 296,5).

0,1853 g Subst. gaben 0,4658 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
68,80% C.	68,56% C.
4,38% H.	4,95% H.

ana-ortho-Dichlor-p-Toluchinolin.



Aus dem ana-Amido-o-Chlor-p-Toluchinolin mußte durch Einführen von Chlor an Stelle der Amidogruppe nach Sandmeyer das ana-ortho-Dichlor-p-Toluchinolin gewonnen werden, und wenn meine Vermutung, daß die Nitrierung des ana-Chlor-p-Toluchinolins in der ortho-Stellung und diejenige des o-Chlor-p-Toluchinolins in der ana-Stellung des Chinolinringes erfolgt, richtig war, mußte

ich hier zu demselben ortho-ana-Dichlor-p-Toluchinolin gelangen, welches ich, wie weiter oben beschrieben, aus dem o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin erhalten hatte. Und das war in der Tat der Fall. Ich erhielt bei Ausführung der S a n d m e y e r schen Reaktion durch Destillieren mit Wasserdampf eine schwachgelblich kristallinische Masse, die aus Alkohol umkristallisiert derbe weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 83° bildete.

Damit ist also der Stellungsnachweis für die Nitrogruppen in den von mir hergestellten Nitro-Chlor-Toluchinolinen einwandsfrei geliefert.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Sowohl ana-Nitro- als auch ortho-Nitro-p-Toluchinolin lassen sich in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure zu den entsprechenden Nitrochinolincarbonsäuren oxydieren. Die Ausbeuten sind keine günstigen, besonders im ersteren Falle, in dem die Nitrogruppe und die Methylgruppe zu einander die ortho-Stellung einehmen.

2. Die beiden von mir dargestellten Nitro-p-Chinolincarbonsäuren sind in Wasser sehr schwer löslich und bilden beständige Salze, von denen ich einige dargestellt und beschrieben habe.

3. Die Bildung der Ester der ana-Nitro- und der ortho-Nitro-p-Chinolincarbonsäure findet leicht mittels Alkohol und Salzsäure nach der üblichen Methode statt. Auch aus den Silbersalzen der Säuren durch Umsetzen mit Halogenalkylen können die Ester gewonnen werden. Die Bildung eines Betaïns wurde dabei nicht beobachtet.

4. Die ana-Nitro- und ebenso die ortho-Nitro-p-Chinolincarbonsäure lassen sich mittels Zinnchlorür und Salzsäure leicht zu den entsprechenden Amidosäuren reduzieren. Im ersteren Falle muß man vorsichtig verfahren und darf mit konz. Salzsäure nicht zu lange kochen, da sonst leicht die C O O H-Gruppe abgespalten und ana-Amidochinolin erhalten wird.

5. Die beiden von mir gewonnenen Amido-p-Chinolincarbonsäuren bilden gelbliche Kriställchen und zeigen nur schwach sauren Charakter. Von ihnen sind einige Salze sowohl mit Basen als auch mit Säuren hergestellt worden.

6. Im ana-Amido- und ebenso im ortho-Amido-p-Toluchinolin kann die Amidogruppe mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion leicht durch Chlor ersetzt werden, und man gelangt zu den entsprechenden Chlor-p-Toluchinolinen.

7. Sowohl das ana- als auch das ortho-Chlor-p-Toluchinolin lassen sich leicht direkt nitrieren, und zwar entsteht im ersteren Falle das o-Nitro-, im zweiten Falle das ana-Nitroderivat.

8. Diese Nitroverbindungen sind mittels Eisenpulver zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduziert worden, und von diesen wurde die Benzoyl- und Acetylverbindung hergestellt.

9. Ersetzt man im ana-Amido-o-Chlor-p-Toluchinolin und im o-Amido-ana-Chlor-p-Toluchinolin die Amidogruppe durch Chlor nach Sandmeyer, so erhält man, wie zu erwarten war, in beiden Fällen das gleiche Dichlorderivat, nämlich das ortho-ana-Dichlor-p-Toluchinolin.

Damit ist auch die Stellung der Nitrogruppen in den Nitro-Chlor-p-Toluchinolinen einwandsfrei bestimmt.

Vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg im Breisgau auf Veranlassung des Herrn Dr. J. Howitz ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. J. Howitz für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Freiburg i. Breisg., im Mai 1910.

Herbert Wittenberg.